

PCT

WELTOORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM

Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICH NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation <sup>6</sup> : C07C 69/593, 69/34, C11D 1/74, A61K 7/46, 31/23, 7/50, A01N 37/06, C07C 67/08, A23L 1/03	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/25384 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 22. August 1996 (22.08.96)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/00657		(81) Bestimmungstaaten: CA, CN, JP, KR, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 15. Februar 1996 (15.02.96)		
(30) Prioritätsdaten: 195 05 100.9 15. Februar 1995 (15.02.95) DE		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT (DE/DE); D-67056 Ludwigshafen (DE).		
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): DRALLE-VOSS, Gabriele (DE/DE); Im Hirtengrund 2a, D-64297 Darmstadt (DE). OETTER, Günter (DE/DE); Hans-von-Marees-Strasse 21, D-67227 Frankenthal (DE). WEKEL, Hans-Ulrich (DE/DE); Bruchstrasse 66, D-67158 Ellerstadt (DE). OPPENLÄNDER, Knut (DE/DE); Otto-Dill-Strasse 23, D-67061 Ludwigshafen (DE).		
(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).		

(54) Title: ALK(EN)YL DICARBOXYLIC ACID BISESTERS, THEIR USE AND METHOD FOR PREPARING THEM

(54) Bezeichnung: ALK(EN)YLDICARBONSÄUREBISESTER, DEREN VERWENDUNG SOWIE VERFAHREN ZU DEREN HERSTELLUNG

(57) Abstract

The invention pertains to monomeric, oligomeric and polymeric bisesters of alkyl or alkenyl dicarboxylic acid derivatives and polyalcohols and their use as solubilizers, emulsifiers and/or detergent substances. The bisesters are particularly advantageous when used in cosmetic preparations, washing and cleaning agents, pharmaceutical preparations, foodstuffs and plant protection agents. The invention also pertains to a method for preparing these bisesters.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft monomere, oligomere und polymere Bisester aus Alkyl- oder Alkenyldicarbonsäurederivaten und Polyalkoholen sowie deren Verwendung als Solubilisatoren, Emulgatoren und/oder waschaktive Substanzen. Insbesondere werden die Bisester vorteilhaft in kosmetischen Zusammensetzungen, Wasch- und Reinigungsmitteln, pharmazeutischen Zusammensetzungen, Lebensmitteln und Pflanzenschutzmitteln verwendet. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Bisester.

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estonien	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

5

---

**Alk(en)yldicarbonsäurebisester, deren Verwendung  
sowie Verfahren zu deren Herstellung**

---

10

**I. Gegenstand der Erfindung**

15 Die vorliegende Erfindung betrifft monomere, oligomere und polymere Bisester aus Alkyl- oder Alkenyldicarbonsäurederivaten und Polyalkoholen sowie deren Verwendung als Solubilisatoren, Emulgatoren und/oder waschaktive Substanzen. Insbesondere werden die Bisester vorteilhaft in kosmetischen Zusammensetzungen, Wasch- und Reinigungsmitteln, pharmazeutischen Zusammensetzungen, Lebensmitteln und Pflanzenschutzmitteln verwendet. Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung dieser Bisester.

20

25 **II. Hintergrund der Erfindung**

Auf dem Tensid- und Emulgatoren-Sektor sind in den letzten Jahren zunehmend nichtionische oberflächenaktive Substanzen in den Vordergrund getreten, die gut biologisch abbaubar sind, eine geringe Toxizität aufweisen und somit eine gute Umweltverträglichkeit besitzen.

30

Eine wichtige Gruppe solcher nichtionischen Verbindungen sind Ester aus Fettsäuren und Polyalkoholen, wie Saccharoseester, Sorbitanester und

**Glycerin- und Polyglycerinfettsäureester.** Bei diesen Verbindungen ist eine Polyalkoholgruppe mit einem hydrophoben Fettsäurerest verestert.

Die meisten Produkte der genannten Verbindungsklassen sind zu unpolar,  
5 um in wäßrigen Formulierungen als Tensid eingesetzt zu werden. Die hydrophileren Produkte dieses Verbindungstyps erweisen sich in einigen Eigenschaften wie dem Schaum- und Netzvermögen sowie der Grenz- und Oberflächenspannung als noch verbessерungsbedürftig.

10 Die JP 051 25 014 offenbart Monoester von Alkenylcarbonsäureanhydiden mit hydrophilen Verbindungen, wie Polyglycerin, und deren Einsatz als Tenside.

15 Die WO 94/00508 offenbart Tenside, bei denen eine Polyethylenglykolkette an einen Alk(en)ylbernsteinsäurerest gebunden ist. Die beschriebenen Polyethylenglykolbisester besitzen mindestens 13 Kohlenstoffatome.

20 Die DE 42 38 032 offenbart Bisester von Alk(en)ylbernsteinsäurederivaten mit Polyethylenglykolen und deren Verwendung als Hautkonditionierungsmittel.

25 Die EP 01 07 199 und die BE 898 441 offenbaren Polyoxyalkylenmonoester von Alk(en)ylbernsteinsäurederivaten sowie verschiedene Einsatzzwecke dieser Verbindungen.

Von Nachteil sind bei diesen Produkten insbesondere die mangelnde Hartwasserbeständigkeit und die zu hohen Grenzflächenspannungen und damit die zu geringe Solubilisier- und Emulgierwirkung.

Der Einsatz von Bisestern aus Alkyl- oder Alkenylmalonsäurederivaten, -bernsteinsäurederivaten und -glutarsäurederivaten und Polyalkoholen, die einerseits einen hydrophoben Rest und andererseits wenigstens zwei Polyalkoholkomponenten aufweisen, als Solubilisatoren, Emulgatoren oder 5 waschaktive Substanzen insbesondere in Wasch-, Reinigungs- oder Körperpflegemitteln, pharmazeutischen Zusammensetzungen, Lebensmitteln oder Pflanzenschutzmitteln ist bisher nicht beschrieben worden.

Die J 6 00 18 584 offenbart Alkenylbernsteinsäurebisglycerinester zur 10 Verwendung als Korrosionsinhibitoren in öllöslichem Medium.

In der SU 457 754 und in der DL 163 348 werden Alkenylbernsteinsäurepolyglycerinbisester in Elektrolyten für Versilberungen bzw. für Zinnbäder eingesetzt.

15 Die J 5 70 65 793, die SU 432 172, die US 4 234 435 und die US 4 159 958 offenbaren Anwendungen von Alkenylbernsteinsäurepolyglycerinmonoestern oder -bisestern in Schmierölen und Kühlschmiermitteln.

20 Die DDR 40 624 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Dicarbon- säurepolyglycerinbisestern und erwähnt die Netzmitteleigenschaften dieser Verbindungen.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, Verbindungen 25 bereitzustellen, die als waschaktive Substanzen, Solubilisatoren und Emulgatoren brauchbar sind und die die oben beschriebenen Nachteile nicht aufweisen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen sollten ihre vorteilhaften Wirkungen insbesondere in wäßrigen bzw. in wäßrig/ethanolischen Systemen entfalten können, in denen darin schwer- oder unlösliche 30 Substanzen solubilisiert bzw. emulgiert werden sollen oder aus denen

- 4 -

solche Substanzen mit Hilfe der Waschaktivität der erfindungsgemäßen Verbindungen entfernt werden sollen.

Insbesondere sollen die erfindungsgemäßen Verbindungen in Wasch- und Reinigungsmitteln sowie in kosmetischen Zusammensetzungen brauchbar sein. Weiterhin sollen die Verbindungen physiologisch bzw. pflanzenphysiologisch inert sein, um sie in Pflanzenschutzmitteln, pharmazeutischen Zusammensetzungen oder in diätetischen und nicht-diätetischen Lebensmitteln einsetzen zu können. Von Vorteil wären bei den beiden zuletzt genannten Anwendungsbereichen zudem ein geringer Eigengeruch sowie ein neutraler Eigengeschmack.

### III. Beschreibung der Erfindung

Die Aufgaben werden durch die im folgenden beschriebenen Mono-, Oligo- und Poly-Bisester von Malonsäure-, Bernsteinsäure- und Glutarsäurederivaten mit Polyalkoholen sowie deren Herstellung und Verwendung gelöst. Die Bisester haben nicht nur sehr gute waschaktive, solubilisatorische und emulgatorische Eigenschaften, sondern auch gegenüber den beschriebenen Monoestern eine verbesserte Stabilität gegen die Wasserhärte und niedrigere Grenzflächenspannungen gegen verschiedene hydrophobe Stoffe, wie beispielsweise Öle. Außerdem besitzen sie einen geringen Eigengeruch und einen neutralen Eigengeschmack.

Einen erfindungsgemäßen Gegenstand stellt somit eine Verbindung der Formel I dar



- 5 -

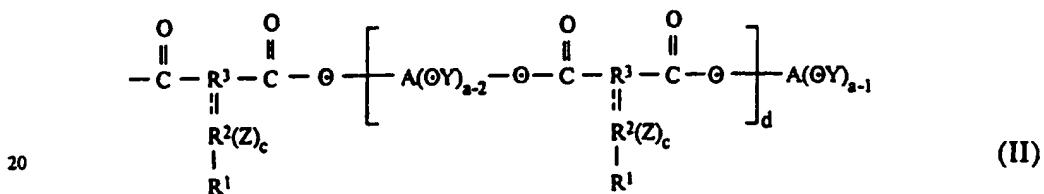
worin

5        A den Rest eines monomeren Polyalkohols oder eines oligomeren Polyalkohols, der aus bis zu 20 über Etherbindungen miteinander verknüpften Monomeren besteht, bedeutet, wobei der monomere Polyalkohol bzw. das Monomer des oligomeren Polyalkohols ein Alkohol ist, der wenigstens 3 Kohlenstoffatome sowie a OH-Gruppen aufweist;

10      a  $\geq 2$  ist;

15      Ø jeweils ein Sauerstoffatom einer der OH-Gruppen des Restes A bedeutet;

20      X einen Rest der Formel II



bedeutet;

25      worin

A, Ø und a wie oben definiert sind;

30      Y ein Wasserstoffatom, oder  
einen Rest X, der wie oben definiert ist, bedeutet;

- 6 -

$R^1$  einen wenigstens 8 Kohlenstoffatome aufweisenden geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet;

$R^2$  eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenrest bedeutet;

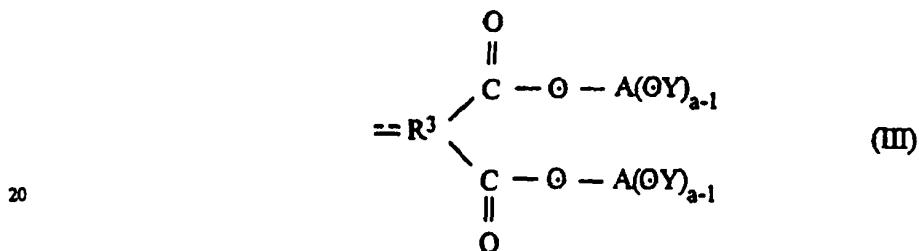
wobei  $R^1$  und  $R^2$  zusammen bis zu 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt bis zu 20 Kohlenstoffatome, und vorzugsweise 0 bis 3 Doppelbindungen aufweisen;

10

$R^3$  einen Methylen-, Ethylen- oder n-Propylenrest bedeutet;

$\equiv$  eine Einfach- oder eine Doppelbindung bedeutet;

15 Z einen Rest der Formel III



bedeutet,

worin

25

$\text{A}$ ,  $\text{O}$ ,  $a$ ,  $\text{Y}$  und  $\equiv$  wie oben definiert sind;

c 0 oder 1 bedeutet;

- 7 -

d eine ganze Zahl  $\geq 1$ , bevorzugt 1 - 100, besonders bevorzugt 0 - 20,  
ganz besonders bevorzugt 0 - 4 bedeutet;

und

5

b eine ganze Zahl bedeutet, die wenigstens 1 und höchstens a, das  
wie oben definiert ist, beträgt;

10 und deren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) vorzugsweise  $\leq 100.000$   
g/mol, bevorzugt  $\leq 50.000$  g/mol und besonders bevorzugt  $\leq 20.000$   
g/mol beträgt.

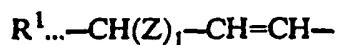
15 Bei den Verbindungen der Formel I bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  bevorzugt  
zusammen einen geradkettigen Alkyl- bzw. einen Alkenylrest, und für den  
Fall, daß  $=$  für eine Doppelbindung steht, weisen  $R^1$  und  $R^2$  keine  
weitere Doppelbindung auf; sowie für den Fall, daß  $=$  für eine Ein-  
fachbindung steht, weisen  $R^1$  und  $R^2$  insgesamt 1 Doppelbindung auf.  
Besonders bevorzugt enthalten  $R^1$  und  $R^2$  zusammen 8 bis 20 Kohlen-  
stoffatome.

20

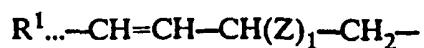
Zu den bevorzugten Resten für  $R^1$  zählen n-Octyl, n-Decyl, n-Undecyl,  
n-Dodecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl, Eicosyl, Trimerbutenyl,  
Diisobutenyl, Tetramerpropenyl, n-Octenyl, n-Decenyl, n-Undecenyl, n-  
Dodecenyl, n-Tetradecenyl, n-Pentadecenyl, n-Hexadecenyl, n-Heptadecenyl,  
25 n-Octadecenyl und Eicosenyl, wobei n-Octenyl, n-Decenyl, n-Dodecenyl  
und n-Tetradecenyl besonders bevorzugt sind.

Bevorzugt steht  $R^2$  für einen Rest der Formel

30

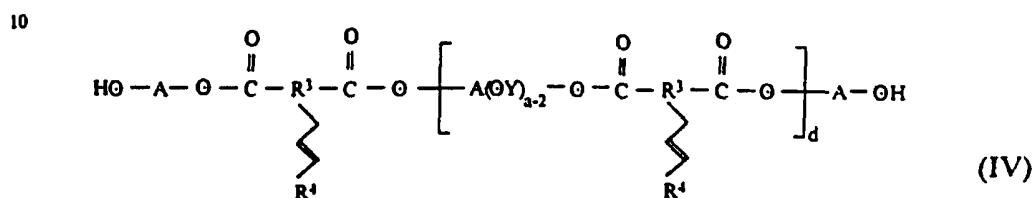


oder



5 wobei  $R^1$  und  $Z$  wie oben definiert sind,  
und besonders bevorzugt für eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel IV



15

## workin

A, Q, R<sup>3</sup>, Y und d wie oben definiert sind, und

20  $R^4$  einen geradkettigen Alkylrest mit 5 bis 27, bevorzugt mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt einen n-Pentyl-, n-Heptyl-, n-Nonyl oder n-Undecylrest bedeutet.

Vorzugsweise ist  $R^4$  ausgewählt aus n-Pentyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Undecyl, n-Tridecyl, n-Pentadecyl und n-Heptadecyl, besonders bevorzugt aus n-Pentyl, n-Heptyl, n-Nonyl und n-Undecyl.  $R^4$  kann auch innerhalb eines Moleküls der Formel IV für verschiedene der genannten Reste stehen.

- 9 -

Die erfundungsgemäßen Verbindungen der Formeln I und IV sowie die darüber hinaus unter die im folgenden beschriebenen Formeln Ia bzw. IVa fallenden Verbindungen besitzen die gewünschten Eigenschaften als Solubilisatoren, Emulgatoren und/oder waschaktive Substanzen.

5

Einen weiteren Gegenstand der Erfindung stellt somit die Verwendung einer Verbindung der Formel Ia

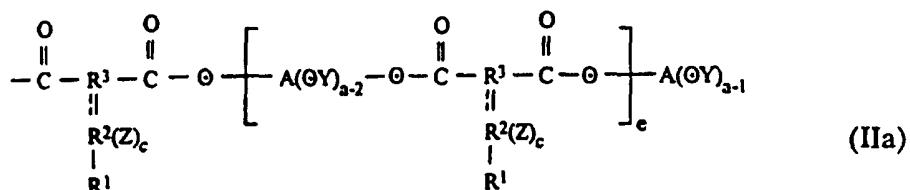
$$(H\Theta)_{a-b} A(\Theta W)_b \quad (Ia)$$

10

worin

$A$ ,  $\Theta$  und  $b$  wie bei den Verbindungen der Formel I definiert sind, und  $W$  einen Rest der Formel IIa

15



20

bedeutet, worin

25 A, Q, a, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, c, Z und  $\equiv$  wie bei den Verbindungen der Formel I definiert sind;

wobei  $Y$  ein Wasserstoffatom oder  
einen Rest  $W$ , der wie oben definiert ist, bedeutet;

30 und

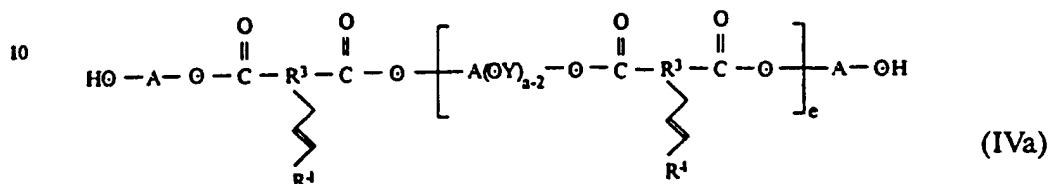
- 10 -

e eine ganze Zahl  $\geq 0$ , bevorzugt 0 - 100, besonders bevorzugt 0 - 20, ganz besonders bevorzugt 0 - 4 bedeutet;

als Solubilisator, Emulgator und/oder waschaktive Substanz dar.

5

Besonders bevorzugt ist dabei die entsprechende Verwendung einer Verbindung der Formel IVa



15 worin

$A$ ,  $\Theta$ ,  $R^3$ ,  $Y$  und  $e$  wie bei den Verbindungen der Formel Ia definiert sind; und

$R^4$  wie bei den Verbindungen der Formel IV definiert ist.

20

Bezüglich der bevorzugten Ausführungsformen der Reste  $R^1$  und  $R^2$  bei den Verbindungen der Formeln Ia bzw. IVa gilt das oben für die Verbindungen der Formel I bzw. IV Gesagte.

Bei den Verbindungen der Formeln I, Ia, IV und IVa wird der Rest A bevorzugt ausgewählt aus Glycerin, oligomerem Glycerin mit bis zu 20 Glycerineinheiten, wie Diglycerin, Triglycerin, Tetraglycerin, Pentaglycerin, Hexaglycerin, Oktaglycerin, Decaglycerin, sowie aus Pentaerythrit und Trimethylolpropan und Zuckeralkoholen oder Anhydrozuckeralkoholen, wie insbesondere Sorbit, Mannit, Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Sorbid,

Sorbitan und Erythrit. Besonders bevorzugt sind Glycerin und die genannten oligomeren Glycerine. Ganz besonders bevorzugt sind oligomere Glycerine mit 2 bis 10 Glycerineinheiten.

5 Bei den Verbindungen der Formeln I, Ia, IV und IVa steht R<sup>3</sup> bevorzugt für einen Ethylenrest.

Allgemein werden die Verbindungen der Formel Ia und IVa in wäßrigen und wäßrig/ethanolischen Systemen, die wenigstens eine darin schwer-  
10 oder unlösliche Substanz enthalten, als Solubilisatoren, Emulgatoren und/oder waschaktive Substanz verwendet. Bevorzugt ist eine Verwendung beispielsweise in kosmetischen Zusammensetzungen, in Wasch- und Reinigungsmitteln, in pharmazeutischen Zusammensetzungen, in diätetischen und nicht-diätetischen Lebensmitteln und/oder in Pflanzenschutz-  
15 mitteln.

Somit ist ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung eine kosmetische Zusammensetzung, umfassend wenigstens eine in Wasser schwer- oder unlösliche Substanz und gegebenenfalls übliche Hilfs- und/-  
20 oder Zusatzstoffe, wobei die kosmetische Zusammensetzung wenigstens eine der oben genannten Verbindungen der Formel Ia oder IVa insbesondere als Solubilisator und/oder Emulgator umfaßt.

Dabei eignen sich die Verbindungen der Formeln Ia und IVa besonders  
25 zur Solubilisierung schwerlöslicher kosmetischer Grundstoffe, insbesondere kosmetischer Öle. Sie besitzen ein ausgezeichnetes Solubilisierungsvermögen für fette Öle wie Erdnußöl, Jojobaöl, Kokosnußöl, Mandelöl, Olivenöl, Palmöl, Ricinusöl, Sojaöl oder Weizenkeimöl; oder für ätherische Öle wie Latschenkieferöl, Lavendelöl, Rosmarinöl, Fichtennadelöl,  
30 Kiefernadelöl, Eukalyptusöl, Pfefferminzöl, Salbeiöl, Bergamottöl, Terpen-

tinöl, Melissenöl, Salbeiöl, Wacholderöl, Zitronenöl, Anisöl, Kardamomöl, Pfefferminzöl, Kampferöl usw.; für kosmetische Grundstoffe wie Galaxolid, Vanillin, Menthol, Hexylzimtaldehyd, Benzylacetat, Lysmeral, Linalool, Geraniol, Linalylacetat, usw.; oder für Mischungen aus diesen Ölen bzw.  
s Grundstoffen.

Bei den erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen handelt es sich um Solubilisate auf Wasser- oder Wasser/Alkoholbasis. Vorzugsweise werden die Verbindungen der Formeln Ia und IVa als Solubilisator  
10 und/oder Emulgator im Gewichtsverhältnis von 0,01:1 bis 10:1, vorzugsweise von 0,1 : 1 bis 6 : 1, zum kosmetischen Grundstoff eingesetzt.

Zusätzlich können in der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzung weitere Hilfs- und/oder Zusatzstoffe vorhanden sein. Diese  
15 können typische nichtionische, kationische, anionische oder amphoter Tenside sein, wie beispielsweise Alkylpolyglycoside, Fettalkoholsulfate, Fettalkoholethersulfate, Alkansulfonate, Fettalkoholethoxilate, Fettalkoholphosphate, Fettalkoholethersulfonate, Alkylbetaine, Sorbitanester, POE-Sorbitanester, Zuckerfettsäureester, Fettsäurepolyglycerinester, Fettsäure-  
20 partialglyceride, Fettsäurecarboxylate, Fettalkoholsulfosuccinate, Fettsäuresarcosinate, Fettsäureisethionate, Fettsäuretaurinate, Zitronensäureester, Silikon-Copolymere, Fettsäurepolyglykolester usw. Diese wirken üblicherweise als Coemulgatoren. Als weitere Bestandteile können natürliche oder  
synthetische Verbindungen, wie beispielsweise Lanolinderivate, Cholesterinderivate, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, sowie Elektrolyte, Farbstoffe,  
25 Konservierungsmittel, Säuren (beispielsweise Milchsäure oder Zitronensäure) und Basen zugesetzt werden.

Als Beispiele für erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzungen  
30 seien Badezusatzpräparate wie Badeöle, sowie Rasierwässer, Gesichts-

wässer, Mundwässer, Haarwässer, Eau de Cologne, Eau de Toilette usw. genannt.

Ein weiterer erfindungsgemäßer Gegenstand ist ein Wasch- bzw. Reinigungsmittel insbesondere zur Oberflächen-, Gewebe- und/oder Körperreinigung, gegebenenfalls umfassend übliche waschaktive Substanzen sowie übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, wobei das Wasch- bzw. Reinigungsmittel wenigstens eine der oben genannten Verbindungen der Formel Ia oder IVa insbesondere als waschaktive Substanz umfaßt.

10 Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel sind beispielsweise anwendbar für Reinigungsprozesse in Technik und Haushalt, für die Textilwäsche, für Reinigungsprozesse im Nahrungsmittelbereich, in Handgeschirrspülmitteln oder für Körperreinigungsmittel, wie z.B. Haarshampoos, Haarspülungen, Dusch- und Schaumbäder. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Reinigungsmittel die waschaktive Substanz der Formel Ia oder IVa zu 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zu 0,5 bis 30 Gew.-%. Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel können beliebige weitere anionische, kationische, nichtionische oder amphotere Tenside enthalten, wie z.B. die oben bei den kosmetischen Zusammensetzungen erwähnten Tenside.

Ein Vorteil der Verbindungen der Formel Ia und IVa ist deren niedrige Grenzflächenspannung. Diese trägt zu deren Waschaktivität bei.

25 Einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung stellen pharmazeutische Zusammensetzungen dar, umfassend wenigstens einen in Wasser schwer- oder unlöslichen Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoff, sowie gegebenenfalls weitere Wirk-, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, wobei die pharmazeutische Zusammensetzung wenigstens eine der oben genannten

Verbindungen der Formel Ia oder IVa gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 insbesondere als Solubilisator und/oder Emulgator umfaßt.

Der in Wasser schwer- oder unlösliche Wirkstoff kann beispielsweise ein öllösliches Vitamin oder Vitamin-Derivat sein. Insbesondere sind hier die Vitamine der A-, D-, E- und K-Reihe zu nennen.

In den erfindungsgemäßen pharmazeutischen Zusammensetzungen wirken die Verbindungen der Formel Ia und IVa insbesondere als Solubilisator bzw. Emulgator, so daß wäßrige oder wäßrig/alkoholische Wirkstofflösungen zur oralen bzw. topischen Anwendung hergestellt werden können. Einen großen Vorteil stellen hier zudem der geringe Eigengeschmack sowie der nur schwache Eigengeruch der genannten Verbindungen dar.

Neben den genannten Vitaminen, die erfindungsgemäß von den Verbindungen der Formel Ia bzw. IVa bevorzugt in wäßriger Lösung solubilisiert bzw. emulgiert werden, können in wäßrig/alkoholischen Lösungen besonders gut ätherische Öle solubilisiert bzw. emulgiert werden. Auch andere hydrophobe Arzneiwickstoffe (beispielsweise Miconazol, Hexetidin, Clotrimazol und Benzocain) lassen sich mit den genannten Verbindungen in wäßrige Lösungen überführen.

Die erfindungsgemäßen pharmazeutischen Zusammensetzungen enthalten Verbindungen der Formel Ia bzw. IVa vorzugsweise zu 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zu 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 2 bis 25 Gew.-%.

Damit beispielsweise öllösliche Vitamine klare, wäßrige Lösungen ergeben, müssen sie zunächst mit der als Solubilisator bzw. Emulgator wirksamen Verbindung der Formel Ia bzw. IVa innig vermischt werden.

Weitere Reaktionsbedingungen sind den entsprechenden Beispielen zu entnehmen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein diätetisches oder nicht-diätetisches Lebensmittel, umfassend wenigstens einen in Wasser schwer- oder unlöslichen Nähr-, Hilfs- oder Zusatzstoff, wobei das Lebensmittel wenigstens eine der oben genannten Verbindungen der Formel Ia oder IVa insbesondere als Solubilisator und/oder Emulgator umfaßt. Solche Lebensmittel enthalten die genannten Verbindungen vorzugsweise zu 0,01 bis 30 10 Gew.-%, bevorzugt zu 0,1 bis 10 Gew.-%. Die solubilisierenden bzw. emulgierenden Eigenschaften der Verbindungen der Formel Ia bzw. IVa insbesondere bei ansonsten schwer- oder unlöslichen Nährstoffen schaffen beispielsweise die Voraussetzungen für eine effektive Verwertung der Nährstoffe. Denkbar sind hier beispielsweise Lebensmittel, insbesondere 15 Energie-Getränke, für Leistungssportler. Diese vorteilhaften Eigenschaften der genannten Verbindungen können auch in Tiernahrung und in Tierarzneimitteln nutzbar gemacht werden, beispielsweise in Zusammenhang mit der Verwendung von Fettstoffen in Mischfutter oder zur Herstellung von Lebertranemulsionen in der Veterinärmedizin.

20

Schließlich ist ein Gegenstand der Erfindung ein Pflanzenschutzmittel, umfassend wenigstens einen in Wasser schwer- oder unlöslichen Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoff, dadurch gekennzeichnet, daß das Pflanzenschutzmittel wenigstens eine der oben genannten Verbindungen der Formel Ia 25 oder IVa insbesondere als Solubilisator und/oder Emulgator umfaßt. Pflanzenschutzmittel enthalten häufig hydrophobe Wirkstoffe, die durch die solubilisierenden bzw. emulgierenden Eigenschaften der genannten Verbindungen besser in wässrigen Systemen, wie Spritzbrühen, nutzbar gemacht werden können. Die Verbindungen der Formel Ia bzw. IVa

- 16 -

werden in Pflanzenschutzmitteln vorzugsweise zu 0,1 bis 80 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 1 bis 50 Gew.-% eingesetzt.

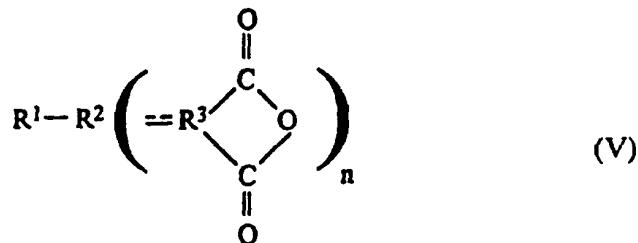
Allgemein gesagt können die Verbindungen der Formel Ia bzw. IVa s vorteilhaft insbesondere dort eingesetzt werden, wo eine gute Wirkung als Solubilisator bzw. Emulgator erwünscht ist.

Weiterhin bevorzugt ist die erfindungsgemäße Verwendung der in den Beispielen genannten Bisester der Formel Ia bzw. IVa.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel I bzw. Ia, wobei man eine Verbindung der Formel V

15



20 worin

$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie bei den Verbindungen der Formel I bzw. Ia definiert sind, und

$n$  für 1 oder 2 steht;

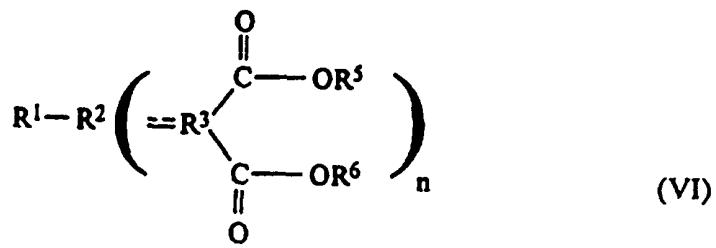
25

oder

eine Verbindung der Formel VI

30

- 17 -



worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und  $n$  wie oben definiert sind, und

10  $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom  
oder  
einen Alkylrest, insbesondere einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest stehen;

mit einem monomeren Polyalkohol oder einem oligomeren Polyalkohol

15 der Formel VII



worin  $A$ ,  $O$  und  $a$  wie oben definiert sind,

20

in Gegenwart wenigstens eines Katalysators oder eines Gemisches aus mehreren Katalysatoren, wobei der Katalysator bzw. die Katalysatoren bevorzugt ein schwach saurer Katalysator, ein Lewis-Säure-Katalysator und/oder ein basischer Katalysator sind,

25

umsetzt.

Bei dem Verfahren handelt es sich um eine Veresterungsreaktion. Es wurde überraschend festgestellt, daß die Verwendung von Standard-Veresterungskatalysatoren, wie  $p$ -Toluolsulfonsäure, Schwefelsäure, Kalium-

hydrogensulfat oder Salzsäure nur bedingt für diese Reaktion geeignet sind, da sie häufig zu hochviskosen Produkten führen, die nicht mehr rührbar sind, sich somit nicht vollständig umsetzen lassen und nicht erfindungsgemäß verwendbar sind.

5

Erfindungsgemäß bevorzugt ist vielmehr die Verwendung der folgenden Katalysatoren, mit denen sich die oben beschriebenen Nachteile nicht ergeben und die Umsätze von 95 bis 100% bezogen auf die eingesetzten Dicarbonsäurederivate der Formeln V und VI ergeben:

10

- schwach saure Katalysatoren: beispielsweise phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, Phosphorsäure, Phosphonsäure und Borsäure;
- Lewis-Säure-Katalysatoren: beispielsweise Aluminiumchlorid, Bortrifluorid, Orthotitanat, bevorzugt Tetraethylorthotitanat oder Tetrabutylorthotitanat, Zinndioxid und Zinndibutylidilaurat;
- basische Katalysatoren: beispielsweise Natriummethylat, Natriummethylet, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumumoxid, Kaliumphosphat.

Die genannten Katalysatoren können allein oder bevorzugt als Gemisch eingesetzt werden. Ein besonders bevorzugtes Katalysatorgemisch umfaßt 25 ein Orthotitanat, bevorzugt Tetraethyl- oder Tetrabutylorthotitanat, Kaliumcarbonat und hypophosphorige Säure. Ein solches Katalysatorgemisch führt bei hohen Umsätzen der Dicarbonsäurederivate der Formel V oder VI zu farbhelten Produkten, die vorteilhaft erfindungsgemäß verwendet werden können.

30

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden weiterhin vorzugsweise pro Moläquivalent einer Verbindung der Formel V oder VI wenigstens 4 Moläquivalente an OH-Gruppen des oligomeren Polyalkohols der Formel VII eingesetzt. Der Polyalkohol kann auch im großen Überschuß eingesetzt werden. Restlicher Polyalkohol kann nach der Umsetzung durch Phasentrennung abgetrennt werden.

Üblicherweise findet die Umsetzung in Gegenwart der genannten Katalysatoren unter Abdestillieren des Reaktionswassers statt. Die erste Reaktionssstufe führt zum Halbester, der bei den geforderten Reaktionsbedingungen (geeigneter Katalysator, erhöhte Temperatur, gegebenenfalls Vakuum, destillative Abtrennung des Reaktionswassers oder von entstandenem Alkohol) anschließend zum Bisester der Formel I bzw. Ia abreagiert.

Optimal ist ein Einsatz der Katalysatoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,5 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Summe der Ausgangsstoffe. Die Reaktion kann in Lösungsmitteln oder lösungsmittelfrei durchgeführt werden. Die Lösungsmittel sollten üblicherweise polar und bei den Reaktionsbedingungen inert sein. Als Lösungsmittel eignen sich beispielsweise N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Diglyme, Dimethylethylenglykol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetonitril, Nitromethan, Hexamethylphosphorsäuretriamid, Dimethylsulfoxid, Ethylencarbonat, Propylencarbonat, Tetrahydrothiophen-1,1-dioxid. Das Lösungsmittel kann während der Umsetzung oder nach Beendigung der Umsetzung abdestilliert werden.

Die Reaktion wird in der Regel bei einem Druck von 1 mbar bis Normaldruck, bevorzugt 20 mbar bis Normaldruck, und bei einer Temperatur von 60 bis 250 °C, bevorzugt von 120 bis 200 °C, durchgeführt.

Das gebildete Reaktionswasser sollte während der Reaktion entfernt werden. Die Reaktionszeiten liegen je nach Bedingungen bei etwa 2 bis etwa 20 Stunden. Die Reaktionskontrolle erfolgt mittels IR-Spektroskopie und/oder über die Bestimmung der Säurezahl.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bzw. Ia können auch durch das zu ihrer Herstellung verwendete Verfahren definiert werden.

Somit ist ein weiterer Gegenstand der Erfindung eine Verbindung, die 10 aufgrund des oben beschriebenen Verfahrens erhältlich ist.

Die Reaktion muß nicht vollständig ablaufen, um ein erfindungsgemäß einzusetzendes Reaktionsprodukt zu liefern. Bis zu 10 % nicht umgesetzte Monoester der erfindungsgemäßen Verbindungen können toleriert 15 werden. Die nicht vollständig umgesetzten Monoester können auch mit Basen neutralisiert werden und dann als Salz vorliegen, das zusammen mit den vollständig umgesetzten Bisestern verwendet werden kann.

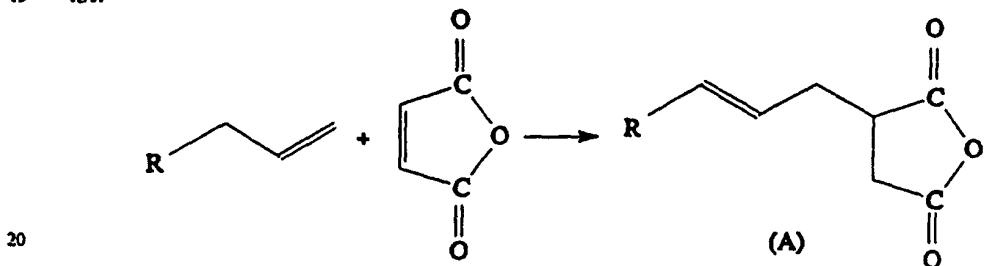
Die erfindungsgemäßen Wirkungen als Solubilisator, Emulgator und/oder 20 waschaktive Substanz sind sowohl mit den Einzelverbindungen der Formel Ia bzw. IVa (Monomere oder Oligomere) als auch mit Gemischen derselben erzielbar. Die Einzelverbindungen können beispielsweise durch chromatographische Trennung der technischen Reaktionsgemische, die als Produkt des erfindungsgemäßen Verfahrens entstehen, erhalten werden, 25 z.B. durch préparative Gelpermeationschromatographie (GPC). Aus Kostengründen werden jedoch bevorzugt die erhaltenen Reaktionsgemische eingesetzt. Durch Variation der Herstellbedingungen, z.B. Überschuß an Alkohol, kann das Molverhältnis der entstandenen Produkte variiert werden.

30

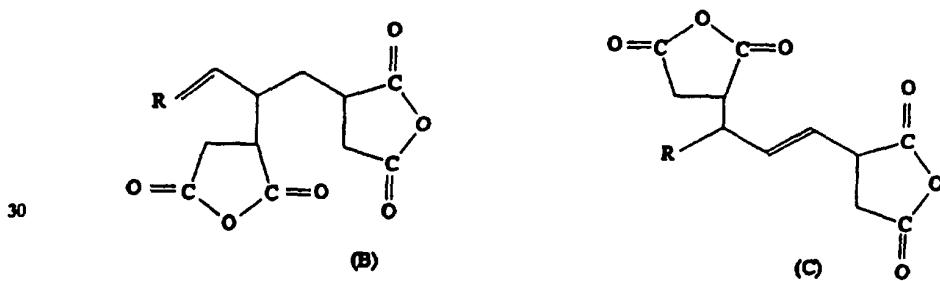
Die als Ausgangssubstanzen zur Synthese der Verbindungen der Formeln I bzw. Ia verwendeten Verbindungen der Formeln V und VI lassen sich auf bekannte, übliche Weise herstellen.

5 Beispielsweise können Alkenylbernsteinsäureanhydride über eine En-Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit entsprechenden Olefinen hergestellt werden. Der Maleinierungsgrad kann dabei bis zu 200% betragen, d.h. daß durch 2-fache En-Reaktion 2 Bernsteinsäurereste an das 10 sprüngliche Olefin gebunden sind, was zu Verbindungen der Formel I bzw. Ia mit  $c = 1$  führt. Alkylbernsteinsäuren und -anhydride können beispielsweise durch Hydrierung der entsprechenden Alkenylbernsteinsäureanhydride hergestellt werden. Bei der En-Reaktion können verschiedene 15 isomere Produkte gebildet werden, was beispielhaft anhand des folgenden Reaktionsschemas zur Herstellung von Bernsteinsäure-Derivaten dargestellt ist:

is ist:



Das Mono-Alkenylbernsteinsäureanhydrid (A) kann aufgrund einer doppelten En-Reaktion weiterreagieren zu den isomeren Produkten (B) und (C), die Bis-Alkenylbernsteinsäureanhydride darstellen.  
25



Die Verbindungen der Formeln (A), (B) und (C) stehen dabei beispielhaft für die möglichen cis-/trans-Isomere, die bezüglich der Doppelbindung entstehen können.

- 5    Bei einer solchen Reaktion entstehen die Verbindungen der Formel (A) im allgemeinen als Hauptprodukt, während die Verbindungen der Formeln (B) und (C) nur zu jeweils ca. 5% entstehen. Durch die Wahl geeigneter Reaktionsbedingungen kann das Verhältnis der einzelnen Produkte zueinander verschoben werden. Die genannten Produkte können 10    als technisches Gemisch oder, nach ihrer Isolierung, in reiner Form als Ausgangssubstanzen im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

Alkenylbernsteinsäureester können durch Veresterung der Alkenylbernsteinsäureanhydride mit Alkoholen wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, 15    i-Propanol, Butanol oder i-Butanol erhalten werden. Diese Veresterung kann sauer katalysiert werden. Günstig ist ein Überschuß an Alkohol, der anschließend wieder abdestilliert wird.

Die Alkylmalonsäureester bzw. -anhydride und die Alkylglutarsäureester 20    bzw. -anhydride der Formel VI können durch Umsetzung der entsprechenden Malon- bzw. Glutarsäurederivate mit Alkylhalogeniden, Alkylsulfaten oder Alkyltoxilaten unter basischer Katalyse, wie beispielsweise einem Alkoholat, hergestellt werden.

25    Die Alkenylmalonsäure- und -glutarsäureester bzw. -anhydride können analog den Alkylmalonsäurederivaten bzw. Alkylglutarsäurederivaten durch Einsatz entsprechender Alkenylhalogenide, Alkenylsulfate oder Alkenyltosilate hergestellt werden.

Die entsprechenden Dicarbonsäurederivate der Formel VI entstehen aus den Estern durch Hydrolyse. Durch partielle Hydrolyse sind die entsprechenden Monocarbonsäuremonoesterderivate erhältlich.

5 Durch Umsetzung der genannten Ester mit Aldehyden unter basischer Katalyse werden die entsprechenden Alkylidenderivate erhalten. Diese können ebenfalls zu den Alkylderivaten hydriert werden.

10 Im folgenden sind Synthesebeispiele für Verbindungen der Formel I bzw. Ia sowie Anwendungsbeispiele für erfindungsgemäße Zusammensetzungen aufgeführt.

#### IV. Beispiele

15

Die Gegenstände der vorliegenden Erfindung werden durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, in denen weitere bevorzugte Einzelmerkmale der Erfindung beschrieben sind.

20

##### 1. Synthesebeispiele

Nachfolgend sind Synthesebeispiele für einige der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel I bzw. II sowie für Vergleichsverbindungen des 25 Standes der Technik aufgeführt.

Allgemeine Herstellungsverfahren:Variante A:

Ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid wird zusammen mit einem Polyalkohol  
5 vorgelegt. Gleichzeitig werden 0,5 Gew.-% hypophosphorige Säure als  
Katalysator zugegeben. Unter mäßigem Stickstoffstrom wird die Mischung  
auf 180 °C aufgeheizt. Das Reaktionswasser wird unter Rühren abdestilliert.  
Der Reaktionsverlauf wird über die Säurezahl bestimmt. Wenn die  
Säurezahl < 10 mg KOH/g beträgt, werden die Reaktionsmischung abge-  
10 kühlt und die restlichen Säuregruppen mit NaOH neutralisiert.

Variante B:

Ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid wird zusammen mit einem Polyalkohol  
vorgelegt. Gleichzeitig werden 1 Gew.-% Natriummethylat als Katalysator  
15 zugegeben. Unter mäßigem Stickstoffstrom wird die Mischung auf 120 °C  
aufgeheizt, und es wird ein Vakuum von 20 mbar angelegt. Das Reaktionswasser wird unter Rühren abdestilliert. Der Reaktionsverlauf wird  
über die Säurezahl bestimmt. Wenn die Säurezahl < 10 mg KOH/g  
beträgt, werden die Reaktionsmischung abgekühlt und die restlichen  
20 Säuregruppen mit NaOH neutralisiert.

Variante C:

Ein Polyalkohol wird zusammen mit dem Katalysatorgemisch (0,5 Gew.-%  
hypophosphorige Säure, 0,5 Gew.-% Tetraethylorthotitanat und 0,2 Gew.-  
25 % Natriumcarbonat) vorgelegt. Bei einer Temperatur von 80 °C wird  
innerhalb einer Stunde das Alkenylbernsteinsäureanhydrid zugetropft.  
Anschließend wird die Reaktionsmischung unter einem mäßigen Stickstoff-  
strom auf 180 °C aufgeheizt. Das Reaktionswasser wird unter Rühren  
abdestilliert. Der Reaktionsverlauf wird über die Säurezahl kontrolliert.  
30 Wenn die Säurezahl < 10 mg KOH/g beträgt, werden die restlichen

Säuregruppen mit NaOH neutralisiert. Die noch warme Reaktionsmischung wird filtriert und anschließend abgekühlt.

**Variante D (Herstellung von Vergleichsverbindungen):**

5 Ein Alkenylbernsteinsäureanhydrid wird zusammen mit einem Polyalkohol vorgelegt. Unter mäßigem Stickstoffstrom wird die Mischung auf 80 °C aufgeheizt und gerührt. Der Reaktionsverlauf wird IR-spektroskopisch verfolgt. Nach Abnahme der Anhydridbanden bei 1780 und 1830 cm<sup>-1</sup> wird die Reaktionsmischung abgekühlt. Die freien Säuregruppen können 10 mit NaOH neutralisiert werden.

**Beispiel 1**

Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem C8- und einem C10-Alken-(2)-yl-(1)-bernsteinsäure-15 anhydrid (Molverhältnis C8 : C10 = 1 : 1) und Polyglycerin (mittleres Molekulargewicht des Polyglycerins = 201 g/mol; Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1:2). Die Herstellung erfolgte mit Hilfe des Verfahrens der Variante A; die Säurezahl des Endproduktes betrug 7,2 mg KOH/g.

20

**Beispiel 2**

Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem C10- und einem C12-Alken-(2)-yl-(1)-bernsteinsäure-25 anhydrid (Molverhältnis C10 : C12 = 0,5 : 1) und Polyglycerin (mittleres Molekulargewicht des Polyglycerins = 201 g/mol; Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1:2). Die Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante A; die Säurezahl betrug 7,5 mg KOH/g.

30

**Beispiel 3**

Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem C12- und einem C14-Alken-(2)-yl-(1)-bernsteinsäure-anhydrid (Molverhältnis C12 : C14 = 1 : 0,5) und Polyglycerin (mittleres

5 Molekulargewicht des Polyglycerins = 201 g/mol; Molverhältnis Alken-ylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1:2). Die Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante A; die Säurezahl betrug 7,6 mg KOH/g.

**10 Beispiel 4**

Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem C12- und einem C14-Alken-(2)-yl-(1)-bernsteinsäure-anhydrid (Molverhältnis C12 : C14 = 1 : 0,5) und Pentaglycerin (mittleres

15 Molekulargewicht des Polyglycerins = 388 g/mol, Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1:2). Die Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante A; die Säurezahl betrug 3,9 mg KOH/g.

**Beispiel 5**

20 Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem Decen-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureanhydrid und Mannit (Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Mannit 1:2). Die Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante B; die Säurezahl betrug 13,5 mg KOH/g.

25

**Beispiel 6**

Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem Dodecen-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureanhydrid und Sorbit (Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Sorbit 1:2). Die Her-

stellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante B; die Säurezahl betrug 15 mg KOH/g.

**Beispiel 7**

5 Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Tetraestern, ausgehend von einem C12- und einem C14-Alkenyl-bis-bernsteinsäureanhydrid (Molverhältnis C12 : C14 = 1 : 0,5) und Glycerin (Molverhältnis Alkenyl-bisbernsteinsäureanhydrid zu Glycerin 1:4). Die Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante A; die Säurezahl betrug 17  
10 mg KOH/g.

**Beispiel 8**

Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem Decen-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureanhydrid und Polyglycerin (mittleres Molekulargewicht des Polyglycerins = 201 g/mol, Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1 : 2). Die Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante C; die Säurezahl betrug 7,1 mg KOH/g.

20 **Beispiel 9**

Herstellung eines Gemisches von monomeren und oligomeren Bisestern, ausgehend von einem Octadecen-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureanhydrid und Decaglycerin (mittleres Molekulargewicht des Polyglycerins = 750 g/mol, Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1 : 2). Die  
25 Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante A; die Säurezahl betrug 9,1 mg KOH/g.

**Beispiel 10 (Vergleichsverbindung)**

Herstellung eines Monoesters, ausgehend von einem C10-C12-Alken-(2)-yl-(1)-bernsteinsäureanhydrid (Molverhältnis C10 : C12 = 0,5 : 1) und

Polyglycerin (mittleres Molekulargewicht des Polyglycerins = 201 g/mol; Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1 : 2). Die Herstellung erfolgte mittels des Verfahrens der Variante D; die Säurezahl betrug 126 mg KOH/g.

5

#### **Beispiel 11 (Vergleichsverbindung)**

Herstellung des Natriumsalzes der Verbindung aus Beispiel 10 (mittleres Molekulargewicht des Polyglycerins = 201 g/mol; Molverhältnis Alkenylbernsteinsäureanhydrid zu Polyglycerin 1:2). Die Herstellung erfolgte mit 10 Hilfe des Verfahrens der Variante D; nach der Neutralisation betrug die Säurezahl < 1 mg KOH/g.

## **2. Anwendungsbeispiele**

15

### **2.1 Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Verbindungen:**

In Tabelle 1 sind die Hartwasserbeständigkeit und die Grenzflächenspannungen gegen ausgewählte Öle aus dem Kosmetik- und Reinigungssektor dargestellt.

Für die Verwendung der Produkte als waschaktive Substanzen in Reinigungsmitteln ist die Wasserhärtestabilität ein wichtiges Anforderungskriterium. Getestet wurde die Löslichkeit in Wasser mit 20° dH bei 25 25 °C; die Konzentration betrug 1 g/l.

Das Emulgier- bzw. Solubilisierungsvermögen der erfindungsgemäßen Substanzen wird durch die Grenzflächenspannung zwischen der wässrigen Lösung (dest. Wasser) der Substanz und einer Ölphase charakterisiert.

30 Die Messung erfolgte durch ein Spinning Drop Tensiometer.

Tabelle 1

5	Produkt aus Synthese- beispiel Nr.	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O (25°C)	Löslichkeit in H <sub>2</sub> O 20°dH (25°C)	Grenzflächenspannungen <sup>a)</sup> gegen	
				Olivenöl	Rosmarinöl
1	klar	klar	0,93 mN/m	0,18 mN/m	
2	klar	klar	0,66 mN/m	0,15 mN/m	
3	klar	klar	0,88 mN/m	0,12 mN/m	
4	klar	klar			
5	klar	Spur trüb	0,93 mN/m	1,3 mN/m	
6	klar	Spur trüb	1,34 mN/m	2,28 mN/m	
7	klar	Spur trüb			
8	klar	klar	0,75 mN/m	0,16 mN/m	
9	klar	klar			
10	leicht trüb	trüb	2,8 mN/m	2,0 mN/m	
11	klar	trüb	2,3 mN/m	2,9 mN/m	

a) Konzentration = 1 g/l, bei 25°C gemessen

20

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen Verbindungen der Synthesebeispiele 1 bis 9 eine bessere Hartwasserbeständigkeit und/oder wesentlich geringere Grenzflächenspannungen als die Verbindungen der Synthesebeispiele 10 und 11, die zum Vergleich dienen und aus der JP 05 125 014 bekannt sind, aufweisen. Dies erlaubt die bevorzugte Verwendung der erfindungsgemäßen Verbindungen als waschaktive Substanz und/oder als Emulgator/Solubilisator.

30

## 2.2 Herstellung von Solubilisaten von kosmetischen Ölen als Beispiele für erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzungen

Die Verbindungen der Formel I und II können als reine Substanz oder 5 als wässrige Lösung eingesetzt werden. Üblicherweise werden 1 bis 6 g (bezogen auf die Wirksubstanz) des entsprechenden Bisesters mit 1 g des jeweils verwendeten ätherischen Öls bzw. Parfumöls innig gemischt, beispielsweise mittels eines Magnetrührers. Unter ständigem Rühren wird mit einer Bürette langsam demineralisiertes Wasser ad 100 g zugefügt. 10 Bei Bedarf werden die Mischungen auf 60 bis 80 °C erwärmt.

Eine verbreitete Methode zur Auffindung der optimalen Solubilisationswirkung von amphiphilen Verbindungen stellt die Trübungtitration dar, wie sie z.B. bei A. Domsch, Die kosmetischen Präparate, 4. Auflage des 15 von G.A. Novak begründeten Werkes, Band II, Wässrige und tensidhaltige Formulierungen, beschrieben worden ist.

Die Anwendungsbeispiele 1 bis 10 zeigen die vorteilhaften Eigenschaften der erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen, während die 20 Vergleichsbeispiele 1 bis 4 die Nachteile hinsichtlich der Stabilität bei Vergleichsverbindungen belegen.

### Anwendungsbeispiel 1

1 g Mundpflegearomaöl Dragoco ZM 0065 und 3 g der Verbindung des 25 Synthesebeispiels 1 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält ein klares Solubilisat, das über einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 2**

1 g Lavendelöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 2 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

5

**Anwendungsbeispiel 3**

1 g Rosmarinöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 2 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

10

**Anwendungsbeispiel 4**

1 g Fichtennadelöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 2 werden mit 76,8 g Wasser und 19,2 g Ethanol vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über 15 einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 5**

1 g Lavendelöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 3 werden mit 76,8 Wasser und 19,2 g Ethanol vermischt und bei Raumtemperatur 20 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 6**

1 g Latschenkieferöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 3 25 werden mit 96 Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 7**

1 g Rosmarinöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 4 werden mit 76,8 g Wasser und 19,2 g Ethanol vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine leicht trübe Lösung, die über 5 einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 8**

1 g Parfümöl Blue Water (Fa. Haarmann & Reimer) und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 5 werden mit 76,8 g Wasser und 19,2 10 g Ethanol vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 9**

1 g Mundpflegeöl (Dragoco ZM 0065) und 3 g der Verbindung des 15 Synthesebeispiels 6 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 10**

20 1 g Rosmarinöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 7 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

**Anwendungsbeispiel 11**

25 1 g Fichtennadelöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 8 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine klare Lösung, die über einen langen Zeitraum stabil ist.

**Vergleichsbeispiel 1**

1 g Rosmarinöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 10 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine milchige Emulsion, die sich nach 24 h bereits aufgetrennt hat.

**Vergleichsbeispiel 2**

1 g Rosmarinöl und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 11 werden mit 96 g Wasser vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine milchige Emulsion, die sich nach 24 h bereits aufgetrennt hat.

**Vergleichsbeispiel 3**

1 g Mundpflegearomaöl (Dragoco ZM 0065) und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 10 werden mit 76,8 g Wasser und 19,2 g Ethanol vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine milchige Emulsion, die sich nach 24 h bereits aufgetrennt hat.

**Vergleichsbeispiel 4**

1 g Mundpflegeöl (Dragoco ZM 0065) und 3 g der Verbindung des Synthesebeispiels 11 werden mit 76,8 g Wasser und 19,2 g Ethanol vermischt und bei Raumtemperatur 5 Minuten gerührt. Man erhält eine milchige Emulsion, die sich nach 24 h bereits aufgetrennt hat.

**2.3 Herstellung von Solubilisaten von öllöslichen Vitaminen als Beispiel einer erfindungsgemäßen pharmazeutischen Zusammensetzung**

**Anwendungsbeispiel 1**

5

5 g Vitamin-A-Palmitat werden mit 25 g der Verbindung des Synthesbeispiels 9 gemischt und auf 60 bis 65 °C erwärmt. Unter innigem Rühren wird in dieses Gemisch sehr langsam 70 g des ebenfalls auf 60 bis 65 °C erwärmten Wassers eingearbeitet. Man erhält dabei ein klares 10 Solubilisat. Erfolgt die Zugabe des Wassers zu schnell, kann die Lösung trüb werden.

## Patentansprüche

5

## 1. Verbindung der Formel I



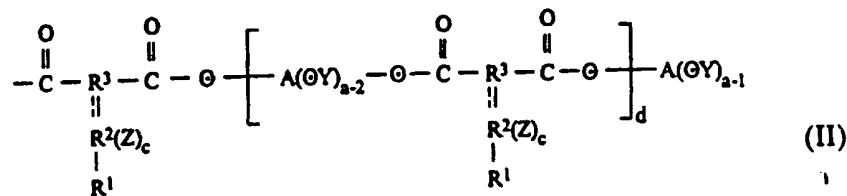
10 worin

15 A den Rest eines monomeren Polyalkohols oder eines oligomeren Polyalkohols, der aus bis zu 20 über Etherbindungen miteinander verknüpften Monomeren besteht, bedeutet, wobei der monomere Polyalkohol bzw. das Monomer des oligomeren Polyalkohols ein Alkohol ist, der wenigstens 3 Kohlenstoffatome sowie a OH-Gruppen aufweist;

20 a  $\geq 2$  ist;

25 O jeweils ein Sauerstoffatom einer der OH-Gruppen des Restes A bedeutet;

X einen Rest der Formel II



30 bedeutet;

## workin

A,  $\odot$  und  $a$  wie oben definiert sind;

5 Y ein Wasserstoffatom, oder  
einen Rest X, der wie oben definiert ist, bedeutet;

$R^1$  einen wenigstens 8 Kohlenstoffatome aufweisenden geradkettigen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest bedeutet;

10  $R^2$  eine Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylen- oder Alkenylenrest bedeutet;

15 wobei  $R^1$  und  $R^2$  zusammen bis zu 30 Kohlenstoffatome, bevorzugt bis zu 20 Kohlenstoffatome, und vorzugsweise 0 bis 3 Doppelbindungen aufweisen;

$R^3$  einen Methylen-, Ethylen- oder n-Propylenrest, bevorzugt einen Ethylenrest, bedeutet;

20 == eine Einfach- oder eine Doppelbindung bedeutet;

7 einen Rest der Formel III

30 bedeutet,

worin

A, Q, a, Y und  $\equiv$  wie oben definiert sind;

s      c    0 oder 1 bedeutet;

d    eine ganze Zahl  $\geq 1$ , bevorzugt 1 - 100, besonders bevorzugt 1 - 20, ganz besonders bevorzugt 1 - 4 bedeutet;

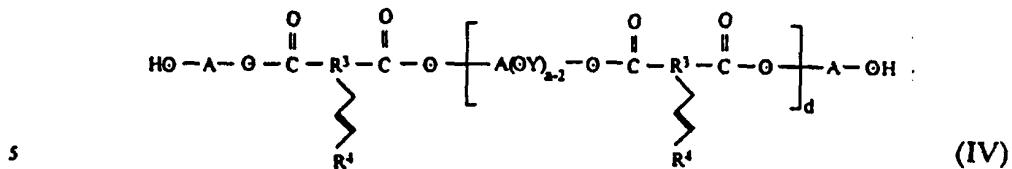
10     und

b    eine ganze Zahl bedeutet, die wenigstens 1 und höchstens a, das wie oben definiert ist, beträgt;

15    und deren Molekulargewicht (Gewichtsmittel) vorzugsweise  $\leq 100.000$  g/mol, bevorzugt  $\leq 50.000$  g/mol und besonders bevorzugt  $\leq 20.000$  g/mol beträgt.

2. Verbindung der Formel I gemäß Anspruch 1, worin  
20    R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen einen geradkettigen Alkyl- bzw. einen Alkenylrest mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, und für den Fall, daß  $\equiv$  für eine Doppelbindung steht, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> keine weitere Doppelbindung aufweisen; sowie für den Fall, daß  $\equiv$  für 25    eine Einfachbindung steht, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> insgesamt 1 Doppelbindung aufweisen.

3. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch die Formel IV



worin

$A, \Theta, R^3, Y$  und  $d$  wie in Anspruch 1 definiert sind, und

R<sup>4</sup> einen geradkettigen Alkylrest mit 5 bis 27, bevorzugt mit 5 bis 17, Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt einen n-Pentyl-, n-Heptyl-, n-Nonyl- oder n-Undecylrest bedeutet.

#### 15 4. Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3,

worin

der Rest A ausgewählt ist aus Glycerin, oligomerem Glycerin mit bis zu 20 Glycerineinheiten, Pentaerythrit, Trimethylolpropan und Zuckerkoholen und Anhydrozuckeralkoholen, wie insbesondere Sorbit, Mannit, Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Sorbid, Sorbitan und Erythrit; bevorzugt aus Glycerin und oligomerem Glycerin mit bis zu 20 Glycerineinheiten;

25 besonders bevorzugt aus oligomerem Glycerin mit 2 bis 10 Glycerineinheiten.

## 5. Verwendung einer Verbindung der Formel Ia

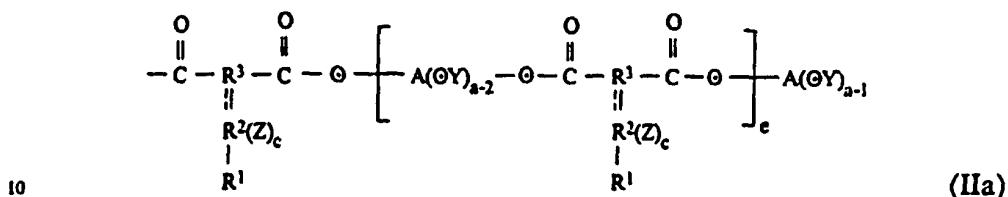
$$30 \quad (\text{HO})_{a-b} \text{A}(\text{OW})_b \quad (\text{Ia})$$

- 39 -

worin

A, O und b wie in Anspruch 1 definiert sind; und W einen Rest der Formel IIa

5



10

(IIa)

bedeutet, worin

A, O, a, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, c, Z und == wie in Anspruch 1 definiert sind; wobei Y ein Wasserstoffatom oder

15

einen Rest W, der wie oben definiert ist, bedeutet;

und

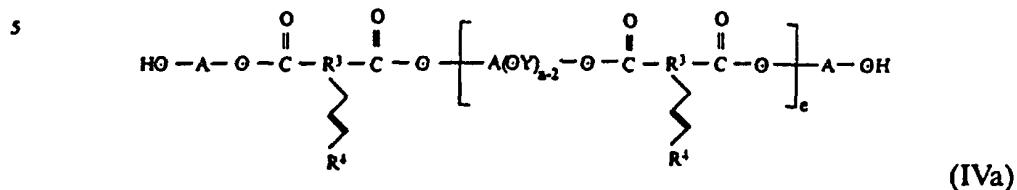
e eine ganze Zahl  $\geq 0$ , bevorzugt 0 - 100, besonders bevorzugt 0  
20 - 20, ganz besonders bevorzugt 0 - 4 bedeutet;

als Solubilisator, Emulgator und/oder waschaktive Substanz.

6. Verwendung gemäß Anspruch 5, wobei R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> zusammen einen  
25 geradkettigen Alkyl- bzw. Alkenylrest mit insgesamt 8 bis 20 Kohlenstoffatomen bedeuten, und für den Fall, daß == für eine Doppelbindung steht, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> keine weitere Doppelbindung aufweisen; sowie für den Fall, daß == für eine Einfachbindung steht, R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> insgesamt 1 Doppelbindung aufweisen.

30

7. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 5 oder 6, wobei die verwendete Verbindung gekennzeichnet ist durch die Formel IVa



10 worin

A, O, R<sup>3</sup>, Y und e wie in Anspruch 5 definiert sind; und R<sup>4</sup> einen geradkettigen Alkylrest mit 5 bis 27, bevorzugt mit 5 bis 17 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt einen n-Pentyl-, n-Heptyl-, n-Nonyl- oder n-Undecylrest, bedeutet.

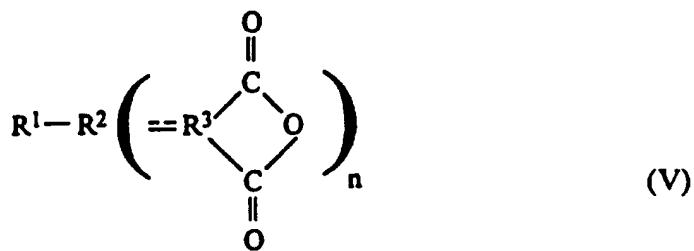
20 8. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 7, wobei der Rest A ausgewählt ist aus Glycerin, oligomerem Glycerin mit bis zu 20 Glycerineinheiten, Pentaerythrit, Trimethylolpropan und Zuckeralkoholen und Anhydrozuckeralkoholen, wie insbesondere Sorbit, Mannit, Adonit, Arabit, Xylit, Dulcit, Sorbid, Sorbitan und Erythrit; bevorzugt aus Glycerin und oligomerem Glycerin mit bis zu 20 Glycerineinheiten;

25 besonders bevorzugt aus oligomerem Glycerin mit 2 bis 10 Glycerineinheiten.

9. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 in kosmetischen Zusammensetzungen.

10. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 in Wasch- und Reinigungsmitteln.
11. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 in pharmazeutischen Zusammensetzungen.
12. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 in diätetischen und nicht-diätetischen Lebensmitteln.
- 10 13. Verwendung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 in Pflanzenschutzmitteln.
14. Kosmetische Zusammensetzung, umfassend wenigstens eine in Wasser schwer- oder unlösliche Substanz und gegebenenfalls übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die kosmetische Zusammensetzung wenigstens eine Verbindung der Formel Ia oder IVa gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, insbesondere als Solubilitätsator und/oder Emulgator umfaßt.
- 20 15. Kosmetische Zusammensetzung gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Verbindung zur in Wasser schwer- oder unlöslichen Substanz 0,01 : 1 bis 10 : 1, vorzugsweise 0,1 : 1 bis 6 : 1 Gewichtsteile beträgt.
- 25 16. Kosmetische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 14 oder 15, dadurch gekennzeichnet, daß die in Wasser schwer- oder unlösliche Substanz ein kosmetischer Grundstoff, insbesondere ein kosmetisches Öl, ist.

17. Wasch- und/oder Reinigungsmittel, insbesondere zur Oberflächen-, Gewebe- und/oder Körperreinigung, gegebenenfalls umfassend übliche waschaktive Substanzen sowie übliche Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- bzw. Reinigungsmittel wenigstens eine Verbindung der Formel Ia oder IVa gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 insbesondere als waschaktive Substanz umfaßt.
18. Wasch- und/oder Reinigungsmittel gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß das Wasch- und/oder Reinigungsmittel die Verbindung zu 0,1 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise zu 0,5 bis 30 Gew.-% enthält.
19. Pharmazeutische Zusammensetzung, umfassend wenigstens einen in Wasser schwer- oder unlöslichen Wirk-, Hilfs- oder Zusatzstoff, sowie gegebenenfalls weitere Wirk-, Hilfs- und/oder Zusatzstoffe, dadurch gekennzeichnet, daß die pharmazeutische Zusammensetzung wenigstens eine Verbindung der Formel Ia oder IVa gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8 insbesondere als Solubilisator und/oder Emulgator umfaßt.
20. Pharmazeutische Zusammensetzung gemäß Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß der in Wasser schwer- oder unlösliche Wirkstoff ein öllösliches Vitamin oder Vitamin-Derivat ist.
21. Pharmazeutische Zusammensetzung gemäß einem der Ansprüche 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, daß die pharmazeutische Zusammensetzung die Verbindung zu 0,1 bis 90 Gew.-%, bevorzugt zu 0,5 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zu 2 bis 25 Gew.-%, enthält.



worin

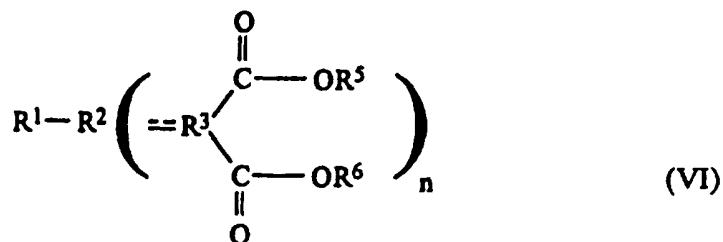
$R^1$ ,  $R^2$  und  $R^3$  wie in Anspruch 1 bzw. 5 definiert sind, und  
n für 1 oder 2 steht;

5

oder

eine Verbindung der Formel VI

10



15

worin

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  und n wie oben definiert sind, und  
 $R^5$  und  $R^6$  jeweils unabhängig voneinander für ein Wasserstoffatom  
oder

20

einen Alkylrest, insbesondere einen  $C_1$ - $C_4$ -Alkylrest  
stehen;

mit einem monomeren Polyalkohol oder einem oligomeren Poly-  
alkohol der Formel VII

25



worin A, O und a wie in Anspruch 1 bzw. 5 definiert sind,

in Gegenwart wenigstens eines Katalysators oder eines Gemisches aus mehreren Katalysatoren, wobei der Katalysator bzw. die Katalysatoren bevorzugt ein schwach saurer Katalysator, ein Lewis-Säure-Katalysator und/oder ein basischer Katalysator sind,

5

umsetzt.

27. Verfahren gemäß Anspruch 26, dadurch gekennzeichnet, daß

10 der schwach saure Katalysator bevorzugt ausgewählt ist aus phosphoriger Säure, hypophosphoriger Säure, Phosphorsäure, Phosphonsäure und Borsäure;

15 der Lewis-Säure-Katalysator bevorzugt ausgewählt ist aus Aluminiumchlorid, Bortrifluorid, einem Orthotitanat, insbesondere Tetraethylorthotitanat oder Tetrabutylorthotitanat, Zinndioxid und Zinndibutyl-dilaurat;

20 der basische Katalysator ausgewählt ist aus Natriummethylat, Natriumethylat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Lithiumhydroxid, Calciumhydroxid, Magnesiumoxid und Kaliumphosphat.

28. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 26 oder 27, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in Gegenwart eines Katalysatorgemisches, umfassend ein Orthotitanat, bevorzugt Tetraethyl- oder Tetrabutylorthotitanat, Kaliumcarbonat und hypophosphorige Säure, stattfindet.

29. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 26 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Umsetzung pro Moläquivalent einer Verbindung der Formel V oder VI wenigstens 4 Moläquivalente an OH-Gruppen des Polyalkohols der Formel VII eingesetzt werden.

5  
30. Verbindung, erhältlich durch ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 26 bis 29.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

In  National Application No  
PCT/EP 96/00657

<b>A. CLASSIFICATION F SUBJECT MATTER</b>	
IPC 6	C07C69/593 C07C69/34 C11D1/74 A61K7/46 A61K31/23
	A61K7/50 A01N37/06 C07C67/08 A23L1/03

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE,A,42 38 032 (HENKEL KGAA) 19 May 1994 cited in the application see page 2, line 19 - line 27 see page 9 - page 10; claims ---	1
A	US,A,2 650 211 (HANS DANNENBERG) 25 August 1953 see column 1, line 8 - line 14 see column 2, line 48 - column 3, line 52 see column 4, line 7 - line 35 see column 5; examples 1-3 see column 6 - column 8; claims -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*B\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search

14 May 1996

Date of mailing of the international search report

24.05.96

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentkantoor 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Kinzinger, J

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**Int. Application No  
**PCT/EP 96/00657**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-4238032	19-05-94	WO-A-	9411333	26-05-94
		EP-A-	0668853	30-08-95
		JP-T-	8502989	02-04-96
US-A-2650211	25-08-53	NONE		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int.	nationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/00657	

A. KLASSEFIZIERTUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	IPK 6 C07C69/593	C07C69/34	C11D1/74	A61K7/46	A61K31/23
	A61K7/50	A01N37/06	C07C67/08	A23L1/03	

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprästoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)

IPK 6 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprästoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHEN UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE,A,42 38 032 (HENKEL KGAA) 19.Mai 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 2, Zeile 19 - Zeile 27 siehe Seite 9 - Seite 10; Ansprüche ---	1
A	US,A,2 650 211 (HANS DANNENBERG) 25.August 1953 siehe Spalte 1, Zeile 8 - Zeile 14 siehe Spalte 2, Zeile 48 - Spalte 3, Zeile 52 siehe Spalte 4, Zeile 7 - Zeile 35 siehe Spalte 5; Beispiele 1-3 siehe Spalte 6 - Spalte 8; Ansprüche -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*'A' Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*'E' älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*'L' Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweckmäßig erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*'O' Veröffentlichung, die sich auf eine minderliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*'P' Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*'T' Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*'X' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*'y' Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nabeliegend ist

\*'a' Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

14.Mai 1996

Anmeldedatum des internationalen Recherchenberichts

24.05.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentdienst 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kinzinger, J

**INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT**In: nationales Aktenzeichen  
**PCT/EP 96/00657**

Im Recherchenbericht angeführter Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE-A-4238032	19-05-94	WO-A-	9411333	26-05-94
		EP-A-	0668853	30-08-95
		JP-T-	8502989	02-04-96
US-A-2650211	25-08-53	KEINE		